

Title: Electrode Alloy Powder and Method of Producing the Same
Inventor: Yukihiro Okada et al.
Appl. No.: 10/045,839 Customer No.: 570
Atty. Docket No.: 10059-389US (P25427-01)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-398964

出 願 人

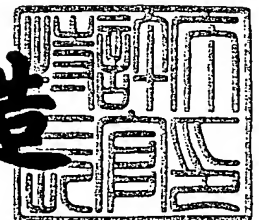
Applicant(s):

松下電器産業株式会社
トヨタ自動車株式会社

2001年 5月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3037899

特 2 0 0 0 - 3 9 8 9 6 4

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 9 8 9 6 4	
受付番号	5 0 0 0 1 6 9 5 3 2 1	
書類名	特許願	
担当官	第五担当上席	0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 1 2 月 2 8 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年12月27日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 { 0 0 0 0 0 5 8 2 1 }

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

【書類名】	特許願
【整理番号】	2037120011
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 4/38
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式 会社内
【氏名】	岡田 行広
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式 会社内
【氏名】	嘉山 美穂
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式 会社内
【氏名】	辻 庸一郎
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000003207
【住所又は居所】	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
【氏名又は名称】	トヨタ自動車株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100072431
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【包括委任状番号】 9801058

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極用合金粉末およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Niを20～70重量%含有する水素吸蔵合金からなる原料粉末を、90℃以上で、30～80重量%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に浸漬する第一の工程、および第一の工程が施された粉末を水洗する第二の工程を有する電極用合金粉末の製造法。

【請求項2】 前記水素吸蔵合金からなる原料粉末が、CaCu₅型の結晶構造を有し、かつ、希土類元素の混合物ならびにNi、Co、MnおよびAlを含む合金からなる請求項1記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項3】 前記水素吸蔵合金からなる原料粉末におけるCoの含有量が6重量%以下である請求項2記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項4】 前記水素吸蔵合金からなる原料粉末の平均粒径が、5～30μmである請求項1記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項5】 前記水素吸蔵合金からなる原料粉末における酸素含有量が、1重量%以下である請求項1記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項6】 第一の工程を行う前に、前記水素吸蔵合金からなる原料粉末を水と混合して湿らせる工程を行い、湿った状態の原料粉末を用いて第一の工程を行う請求項1記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項7】 前記原料粉末を水と混合して湿らせる工程が、Niを20～70重量%含む水素吸蔵合金の粗粒子を、水の存在下で、平均粒径5～30μmに粉砕する工程である請求項6記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項8】 第一の工程において、前記水素吸蔵合金からなる原料粉末を前記30～80重量%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に0.2～3時間浸漬する請求項1記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項9】 第二の工程において、水洗に用いられた水のpHが9以下になるまで前記粉末を水洗する請求項1記載の電極用合金粉末の製造法。

【請求項10】 請求項1記載の製造法により得られた3～9重量%の金属状態のニッケルからなる磁性体を含有する電極用合金粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素吸蔵合金からなり、ニッケル水素蓄電池などに用いられる電極用合金粉末およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素を可逆的に吸蔵・放出し得る水素吸蔵合金を用いた電極は、理論容量密度がカドミウム電極より大きく、亜鉛電極のように変形やデンドライトの形成もないことから、長寿命・無公害である。しかもエネルギー密度が高いことから、ニッケル水素蓄電池の負極として小型ポータブル機器用電源などに多用され、今後とも益々発展が期待されている。

ニッケル水素蓄電池は、近年、電気自動車などの動力電源としても注目を集めており、その場合には一層の出力特性の改善や、信頼性を確保するための保存特性の向上などが強く要望されている。

【0003】

ニッケル水素蓄電池の負極活物質としては、一般的には CaCu_5 型の結晶構造を有する MmNi_5 （Mmは希土類元素の混合物）のNiの一部をCo、Mn、Al、Cuなどで置換した合金が広く用いられている。また、電池のさらなる小型化や軽量化の要望を実現するための新規な水素吸蔵合金の研究開発も活発である。

製造された水素吸蔵合金をそのまま電極用合金粉末として使用した場合、通常、初期の充放電において電極特性が不十分になる。そのため予め水素吸蔵合金の活性を高めるための処理を行うことが好ましく、その処理方法に関しても多くの提案がなされている。

【0004】

従来、水素吸蔵合金の活性を高める方法としては、水素吸蔵合金の電気化学的活性を向上させるニッケルなどの成分を、物理的に水素吸蔵合金の表面に付着させる方法、無電解メッキなどにより水素吸蔵合金の表面をニッケルメッキする方

法などが提案されている。しかし、実用的な観点からは、水素吸蔵合金の表面を化学的にエッチングしてその活性を高める方法が、比較的安価である点で有望である。具体的には、(1) 水素吸蔵合金を塩酸などの酸水溶液に浸漬等する方法(例えば特開平7-73878号公報)、(2) アルカリ水溶液に水素吸蔵合金を浸漬する方法(例えば特開昭61-285658号公報)、(3) 水素吸蔵合金をアルカリ水溶液に浸漬した後に酸水溶液に浸漬する方法(特開平9-7591号、特開平9-171821号公報等)などが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記(1)の酸処理では、水素吸蔵合金の表面の酸化物や水酸化物が除去され、水素吸蔵合金の初期活性が向上するが、その効果は大きくない。これは、水素吸蔵合金の構成元素が全て酸水溶液に溶出してしまうため、水素吸蔵合金の活性を向上させるNiを豊富に含んだ層が、水素吸蔵合金の表面に形成されにくいためと考えられる。また、アルカリ蓄電池内では高濃度のアルカリ電解液に水素吸蔵合金が曝されるが、酸水溶液中とアルカリ水溶液中とでは水素吸蔵合金の構成元素の溶出挙動が異なる。酸水溶液で処理した水素吸蔵合金は、アルカリ水溶液で処理したものより電池内電解液への構成元素の溶出量が多く、電池のサイクル寿命が短くなるという欠点があった。

【0006】

上記(2)のアルカリ処理では、水素吸蔵合金の構成元素のうちアルカリ水溶液に対して不安定な元素が水溶液中に溶出し、同時に水素吸蔵合金の表面にNiを豊富に含んだ層が形成される。しかし、溶出した元素が酸化物や水酸化物となって水素吸蔵合金の表面全体に析出するため、その導電性が低下し、電池の出力特性も不十分となる。

【0007】

上記(3)のアルカリ処理と酸処理との組み合わせでは、はじめのアルカリ水溶液による処理で析出した酸化物や水酸化物が、酸水溶液による処理で水素吸蔵合金から除去され、その初期活性は向上する。しかし、アルカリ処理、水洗、酸処理、水洗といった多くの工程を経る必要があり、製造コストが増大するという

問題がある。また、最後に酸水溶液で処理するため、上記(1)の酸処理ほどではないが、電池のサイクル寿命が短くなるという問題もある。

【0008】

本発明は、上記諸問題を解決し、導電性が高く、アルカリ電解液中で腐食されにくく、初期の充放電サイクルにおいても優れた電極活性を示し、自己放電特性、高率放電特性およびサイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を与え得る電極用合金粉末を効率よく提供するものである。本発明の製造法で得られた電極用合金粉末は、特に、低温領域における高率放電特性に優れた電池を与え得る。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Niを20～70重量%含有する水素吸蔵合金からなる原料粉末を、90℃以上で、30～80重量%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に浸漬する第一の工程、および第一の工程が施された粉末を水洗する第二の工程を有する電極用合金粉末の製造法に関する。

【0010】

前記水素吸蔵合金からなる原料粉末は、CaCu₅型の結晶構造を有し、かつ、希土類元素の混合物ならびにNi、Co、MnおよびAlを含む合金からなることが好ましい。

この場合、前記水素吸蔵合金からなる原料粉末におけるCoの含有量は、6重量%以下であることが好ましい。

前記水素吸蔵合金からなる原料粉末の平均粒径は、5～30μmであることが好ましい。

前記水素吸蔵合金からなる原料粉末は、通常、表面に酸素を有するが、その酸素含有量は1重量%以下であることが好ましい。

【0011】

第一の工程を行う前には、前記水素吸蔵合金からなる原料粉末を水と混合して湿らせる工程を行い、湿った状態の原料粉末を用いて第一の工程を行うことが好ましい。

この場合、前記原料粉末を水と混合して湿らせる工程としては、Niを20～

70重量%含む水素吸蔵合金の粗粒子を、水の存在下で、平均粒径 $5\sim 30\mu\text{m}$ に粉碎する工程を行うことが有効である。

【0012】

第一の工程においては、前記水素吸蔵合金からなる原料粉末を30～80重量%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に0.2～3時間浸漬することが好ましい。

第二の工程では、水洗に用いられた水のpHが9以下になるまで粉末の水洗を行うことが好ましい。

【0013】

本発明は、また、上記本発明の製造法により得られた電極用合金粉末に関し、なかでも3～9重量%の金属状態のニッケルからなる磁性体を含有する電極用合金粉末に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

アルカリ蓄電池の電解液としてはKOH水溶液が用いられることから、電極用合金粉末の製造工程に必要なアルカリ水溶液としてもKOH水溶液を用いることが従来の常識である。しかし、本発明は、アルカリ水溶液のなかでも、特にNaOH水溶液を用いる点に最大の特徴を有する。

また、本発明では、従来に比べて比較的高温、かつ、高濃度のアルカリ水溶液、すなわち $90^{\circ}\text{C}\sim$ 沸点温度で、30～80重量%のNaOHを含有する水溶液を用いる。

【0015】

高濃度のNaOH水溶液を用いた場合、従来のKOHを主体として用いるアルカリ処理に比べて、水素吸蔵合金からなる原料粉末の表面に通常存在する酸化物を除去する効果が格段に向上する。従って、本発明の製造法で得られた電極用合金粉末を用いた電池は、初期の充放電サイクルから優れた高率放電特性を発揮する。また、NaOH水溶液を用いる場合、アルカリ処理に要する時間が短いという利点もある。なお、本発明で用いるNaOH水溶液は、30～80重量%分のNaOHの外に、KOH、LiOH等、他のアルカリを含んでいてもよい。

【0016】

水素吸蔵合金からなる原料粉末は、表面に酸化物等の膜を有することが多いが、その含有量は、なるべく少ないことが好ましく、酸素含有量に換算して少なくとも1重量%以下であることが望ましい。原料粉末の酸素含有量が1重量%を超えると、本発明のアルカリ処理の効果が十分に発揮されにくい。

【0017】

本発明の製造法は、製造工程の途中で水素吸蔵合金が酸化されるのを防止し、かつ、アルカリ処理の効果を高める観点から、最初から最後まで一貫して湿式で行うことが好ましい。すなわち、水素吸蔵合金が常に水で濡れた状態であることが好ましい。

【0018】

上記観点から、鑄造法などで得られた水素吸蔵合金を粉砕して用いる場合は、水素吸蔵合金の粗粒子を水の存在下で粉砕し、水分で湿った状態の水素吸蔵合金粉末を得、これを原料粉末として用いることが有効である。ただし、水素吸蔵合金の粗粒子の粉砕を乾式で行い、アルカリ処理を行う直前に水素吸蔵合金粉末に水を添加して湿らせてもよい。また、アトマイズ法などで得られた水素吸蔵合金を用いる場合、さらに粉砕する必要がないため、第一の工程を行う直前に水素吸蔵合金粉末を湿らせればよい。

【0019】

アルカリ処理後の粉末を水洗する第二の工程は、洗浄に用いた水のpHが9以下になってから終了することが好ましい。洗浄に用いた水のpHが9より高い状態で水洗を終了すると、合金粉末の表面に存在する酸化物等の除去が不充分になりやすい。水洗は、少なくとも合金粉末が攪拌されている状態で行うことが望ましい。

【0020】

原料として用いる水素吸蔵合金は、電気化学的な水素の吸蔵・放出を高効率で行える必要があり、そのためには少なくともNiを20～70重量%含有していることが望ましい。Niを20～70重量%含有する水素吸蔵合金からなる原料粉末をアルカリ水溶液に浸漬すると、金属状態のニッケルからなる微細な磁性体が、合金粉末を被覆するような状態で形成される。

【0021】

金属状態のニッケルからなる磁性体とは、アルカリ処理によって生成した金属状態のニッケルを主成分とする強磁性を示す物質を意味する。合金粉末における金属状態のニッケルからなる磁性体の含有量は、例えば10kOeの磁場において合金粉末の飽和磁化を求め、その飽和磁化がすべて金属状態のニッケルに基づいていると仮定したときに導かれる金属状態のニッケル量で表される。アルカリ処理では、強磁性を示す金属状態のコバルトなども生成するため、上記方法で得られた金属状態のニッケルからなる磁性体の含有量は、金属状態のニッケル量と金属状態のコバルトなどの量との合計となる。以下、金属状態のニッケルからなる磁性体のことを、単に磁性体という。

【0022】

初期の充放電から高い活性を有し、低温から常温における高率放電特性に優れた電極を与えるには、電極用合金粉末が3重量%以上の磁性体を含有していることが望まれる。磁性体の含有量を多くするには、アルカリ処理で用いる水溶液のNaOH濃度を高くすること、温度を高くすること、および浸漬時間を長くすることが有効である。

【0023】

一方、電極用合金粉末における磁性体の含有量が9重量%を超えると、含有量のさらなる増大とともに電極用合金粉末の水素吸蔵能力が減少し、得られる電極のエネルギー密度が減少する。実用的には、磁性体の含有量の上限は9重量%である。

【0024】

水素吸蔵合金の組成は、希土類元素の混合物(Mm:ミッシュメタル)と、ニッケル、コバルト、マンガンおよびアルミニウムとを必須の構成元素として含むことが好ましく、また、水素吸蔵合金の結晶構造はCaCu₅型であることが好ましい。

【0025】

近年、CaCu₅型の結晶構造を有するMmNi₅をベースとする水素吸蔵合金が実用に供せられている。これらの合金は高価であり、その低価格化は重要な課

題である。なかでも電池の長寿命化に重要な役割を果たすC oは、特に高価である。水素吸蔵合金の低価格化を図る観点からは、C oの含有量を6重量%以下に抑えることが好ましい。

【0026】

第一の工程において、NaOH水溶液に浸漬する原料粉末の平均粒径は、5～30 μ mであることが好ましい。平均粒径が5 μ m未満になると、合金粉末の水素吸蔵量が大幅に小さくなり、30 μ mを超えると、合金粉末の微粉化により電池の寿命が減少する。

【0027】

【実施例】

次に、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

《実施例1》

(i) 第一の工程

Mm、Ni、Mn、AlおよびC oを所定の割合で混合し、高周波溶解炉で組成が $MmNi_{4.1}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.4}$ の水素吸蔵合金のインゴットを作製し、次いでアルゴン雰囲気下、1060℃で10時間加熱処理した。インゴットを粗粒子に粉碎後、湿式ボールミルを用いて水の存在下で75 μ m以下に粉碎し、平均粒径20 μ mの水素吸蔵合金粉末を得た。

次に、得られた合金粉末のアルカリ処理を行った。すなわち、合金粉末を、20～80重量%のNaOHを含む温度70℃～沸点の水溶液に浸漬し、1時間攪拌した。なお、湿式ボールミルを用いて得られた合金粉末は水分を含んでいるため、その水分を考慮に入れて水溶液のNaOH濃度を調整した。

【0028】

(ii) 第二の工程

アルカリ処理後の粉末を水洗、脱水、乾燥して電極用合金粉末を得た。水洗、脱水の工程では、粉末を温水と混合して攪拌し、その後、加圧しながら脱水する作業を使用後の温水のpHが9以下になるまで繰り返して行った。

【0029】

図1に、第一の工程で用いたNaOH水溶液の温度が70℃、90℃、110

℃および沸点（b. p）である場合について、NaOH水溶液のNaOH濃度と電極用合金粉末における磁性体の含有量との関係を示す。

ここで、磁性体の含有量は、試料振動型磁力計を用いて測定した値である。水素吸蔵合金自体は磁性体ではないが、アルカリ処理により磁性体である金属状態のNiが合金から遊離することから、一般的には磁性体の含有量が多いほど、アルカリ処理の効果が合金粉末の表面から深くにまで及んでいることを意味する。

【0030】

得られた電極用合金粉末のうち、第一の工程において、110℃で、50重量%のNaOH水溶液でアルカリ処理した粉末を、合金aとする。

【0031】

《比較例1》

実施例1で用いたのと同じ水素吸蔵合金粉末に対し、従来から良く知られたアルカリ処理を行った。すなわち、得られた合金粉末を、110℃で、50重量%のKOHを含む水溶液に浸漬し、3時間攪拌した。そして、実施例1の第二の工程と同じ操作を行った。得られた粉末を合金bとする。

【0032】

《比較例2》

実施例1で用いたのと同じ水素吸蔵合金粉末に対し、従来から良く知られたアルカリ処理と酸処理を続けて行った。すなわち、得られた合金粉末を、110℃で、50重量%のKOHを含む水溶液に浸漬し、1時間攪拌した。アルカリ処理後の粉末は、水洗した後、さらにpH4.5の蟻酸水溶液に10分間浸漬した。そして、実施例1の第二の工程と同じ操作を使用後の温水のpHが6以上になるまで行った。得られた粉末を合金cとする。

【0033】

合金a～cにおいて、磁性体の含有量は、いずれも4重量%であった。

合金a～cのうち、合金bにおけるアルカリ処理時間だけを3時間としたのは、比較例1の条件でアルカリ処理を1時間だけ行った場合、実施例1および比較例2で得られた合金aおよびcに比べて磁性体の含有量が著しく少ない合金粉末

しか得られず、以下の比較を行う試料としては不適當と考えられたからである。
このことは、得ようとする磁性体の含有量が同一である場合、NaOH水溶液を用いる方が、KOH水溶液を用いるよりも、アルカリ処理の時間を短くできる点で有利であることを示している。

【0034】

次に、合金a～cについて、以下の評価を行った。

合金a～cの体積抵抗率を四端子測定法（電極間隔5mm、電極半径1mm）により測定した結果を図2に示す。

この測定においては、試料粉体（合金a～c）を段階的に加圧し、その際の試料粉体のかさ密度と体積抵抗率との関係を調べるという粉体抵抗の一般的な測定方法を採用した。図2は、合金aと合金cの導電率が合金bの導電率に比べてかなり高いことを示している。

【0035】

次に、合金a～cの表面状態を示すSEM写真を図3に示す。図3において、合金bの表面は、その全体が鱗片状の酸化物等で覆われている。このことが合金bの導電率が低いことの原因と考えられる。一方、高い導電率を示した合金cの表面には酸化物等が存在しない。また、合金aの表面には酸化物等が存在しているが、島状で点在しているため、表面に酸化物等が存在しない合金cと比べても導電率に遜色がなかったものと考えられる。

【0036】

このような表面状態の違いを生じた理由としては、KOH水溶液中とNaOH水溶液中とでは、水素吸蔵合金の構成元素の溶出挙動、溶出した元素の再析出の速さ、析出物の組成などが異なるためと考えられる。

【0037】

次に、水素吸蔵合金の構成元素の溶出挙動等の違いを確認するために、以下の操作を行った。まず、実施例1および比較例1のアルカリ処理で用いた後のアルカリ水溶液の上澄み液を採取し、液中の溶出金属元素の濃度を測定した。Al、MnおよびCoの濃度を表1に示す。また、液中に含まれたAl、MnおよびCoの合計重量を100とした場合の各元素の重量比率、および水素吸蔵合金中に

含まれたAl、MnおよびCoの合計重量を100とした場合の各元素の重量比率を百分率で表1に示す。

【0038】

【表1】

元素	元素濃度および重量比率		
	Al	Mn	Co
合金内	15 wt%	41 wt%	44 wt%
実施例1の上澄み液	600 $\mu\text{g/ml}$	1600 $\mu\text{g/ml}$	20 $\mu\text{g/ml}$
	27 wt%	72 wt%	1 wt%
比較例1の上澄み液	600 $\mu\text{g/ml}$	300 $\mu\text{g/ml}$	100 $\mu\text{g/ml}$
	60 wt%	30 wt%	10 wt%

【0039】

表1において、NaOH水溶液を用いた実施例1の上澄み液には、AlおよびMnが水素吸蔵合金に含まれる割合とほぼ同じ割合で溶解している。一方、KOH水溶液を用いた比較例1の上澄み液では、Mnの溶解量がAlの溶解量よりも少なくなっている。ところで各元素の溶出割合は、通常、水素吸蔵合金に含まれる各元素の割合とほぼ同じになると考えられる。従って、比較例1のアルカリ処理では、MnがKOH水溶液に溶出したのち、酸化物等となって水素吸蔵合金の表面に析出していることが表1の結果から示唆される。また、上澄み液中に含まれたCo量は、NaOH水溶液を用いた実施例1の方が比較例1よりも少なくなっていることから、NaOH水溶液を用いた方が、KOH水溶液を用いるよりも、多くのCoを水素吸蔵合金の表面に析出させることができるものと考えられる。

【0040】

以上より、本発明の製造方法で得られた合金aは、合金cと同等の高い導電率を有し、しかも合金cの製造方法のようにアルカリ処理と酸処理とを組み合わせで行う必要がない点で、製造工程上有利であることが示された。また、KOH水溶液を用いたアルカリ処理を行う従来の製造方法に比べ、NaOH水溶液を用いたアルカリ処理を行う本発明の製造方法は、試薬に必要なコストが約半分程度である点でも有利である。

【0041】

次に、実施例1で得られた電極用合金粉末を含む電極の特性を調べた。

所定の電極用合金粉末100重量部に対して、カルボキシメチルセルロース0.15重量部、カーボンブラック0.3重量部およびスチレンブタジエン共重合体0.7重量部を加え、さらに水を添加して練合し、ペーストを得た。このペーストをパンチングメタルに塗着し、乾燥後、ロールプレスして所定の厚さにした後、所定の大きさに切断し、負極とした。

【0042】

この負極1枚を、スルホン酸基を導入したポリプロピレン製不織布のセパレータを介して、負極よりも大きな理論容量を有する2枚の公知の発泡状芯材を有するニッケル正極で挟んで電極群を得た。そして、電極群および電解液としての比重1.30g/ccのKOH水溶液を用いて、電解液が豊富な開放型電池を作製した。この電池は、負極容量が約900mAhであり、負極で容量が規制されている。この電池の参照極としてはHg/HgO電極を用いた。

【0043】

得られた電池を25℃、10時間率で15時間充電し、5時間率で参照極に対して負極電位が-0.6Vになるまで放電するサイクルを行った後、さらに電池を10時間率で15時間充電した。

【0044】

この電池の負極の状態を観測するために、作用極を負極、対極を正極、参照極をHg/HgO電極として、25℃でACインピーダンス測定を行った。電極用合金粉末における磁性体の含有量と単位重量あたりの活物質の反応抵抗との関係を図4に示す。

反応抵抗値は、ACインピーダンス測定結果の複素平面図（Cole-Coleプロット）の円弧の大きさより求めた。反応抵抗値は、負極活性の程度を示すものであり、反応抵抗値が小さいものほど、電極としての活性が高く、高率放電特性に優れることを意味する。

【0045】

その後、同電池を25℃、10時間率で15時間充電し、5時間率で参照極に

対して負極電位が -0.6 Vになるまで放電するサイクルを10回繰り返した。
電極用合金粉末における磁性体の含有量と10サイクル目の単位重量あたりの電極用合金粉末の容量との関係を図4に示す。

【0046】

図4は、反応抵抗値は磁性体の含有量の上昇とともに低下すること、その磁性体の含有量が9重量%を超えると、反応抵抗値はほぼ一定値となった後、次第に上昇することを示している。この結果は、電極用合金粉末の表面における磁性体量の増大は負極活性の向上に寄与するが、一定量以上の磁性体は、もはや活性の向上に寄与しないことを示している。

比較例1で得られた合金bを用いて上記と同様に開放型電池を作製し、同様に評価したところ、合金bと同じく磁性体の含有量が4重量%である合金aを用いた電池に比べて反応抵抗値が大きかった。これは、合金bの表面に付着している酸化物による電極反応の阻害が原因であると考えられる。

【0047】

一方、図4において、磁性体量の増大に伴い、電極用合金粉末の単位重量あたりの容量が直線的に低下している。これは、電極反応の触媒として機能する強磁性のNiやCoの量が増加すると、その他の合金構成元素であるMn、Al、Mn等の溶出も進行し、単位重量あたりの電極用合金粉末における水素吸蔵合金の母相が減少し、水素吸蔵量が低下するためと考えられる。

磁性体の含有量が9重量%を超えても反応抵抗に大きな変化がない点を鑑みると、電極用合金粉末の容量低下をなるべく少なくする観点から、磁性体の含有量を9重量%以下にすることが望ましいといえる。

【0048】

次に、実施例1、ならびに比較例1および2で得られた電極用合金粉末を用いてAAサイズの密閉電池を作製し、その低温高率放電特性、自己放電特性およびサイクル寿命を評価した。

まず、所定の電極用合金粉末100重量部に対して、カルボキシメチルセルロース0.15重量部、カーボンブラック0.3重量部およびスチレンブタジエン共重合体0.7重量部を加え、さらに水を添加して練合し、ペーストを得た。こ

のペーストをパンチングメタルに塗着し、乾燥後、ロールプレスして所定の厚さにし、所定の大きさに切断して、負極とした。

【0049】

得られた負極と公知の発泡状芯材を有するニッケル正極とを、スルホン酸基を導入したポリプロピレン製不織布のセパレータを介して積層し、巻回して、円筒状の電極群を得、その電極群を金属ケースに挿入した。次いで、KOHを主成分とする比重1.30g/ccのアルカリ水溶液を電解液として金属ケースに注入し、金属ケースを封口した。このようにして公知のAAサイズの密閉式ニッケル水素蓄電池を得た。容量は約1.2Ahであった。

【0050】

〈低温高率放電特性〉

得られた電池を25℃で、10時間率で15時間充電し、5時間率で電池電圧が1Vになるまで放電するサイクルを行った。このときの放電容量をC1とする。

また、得られた電池を25℃で、10時間率で15時間充電した後、-10℃で6Aの電流で放電した際の放電容量をC2とし、容量比率（低温高率放電特性）＝（C2/C1）×100を求めた。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

	磁性体の含有量 (wt%)	低温高率放電特性 (%)	自己放電特性 (%)	サイクル寿命 (回)
実施例1	2	10	65	420
	3	92	71	500
	4	95	75	540
	6	96	75	540
	8	95	75	520
	9	93	73	500
	12	92	70	400
比較例1	4	10	70	380
比較例2	4	92	55	380

【0052】

実施例1で得られた電極用合金粉末のうち、磁性体の含有量が2重量%、3重

量%および6重量%である電極用合金粉末を用いた電池を-10℃で6Aの電流で放電したときの放電電圧と放電容量との関係を図5に示す。

図5において、磁性体の含有量が3重量%以上の電極用合金粉末を用いた電池は、いずれも良好な放電曲線を描いている。これは、負極の反応抵抗が小さいためであると考えられる。一方、磁性体の含有量が2重量%の電極用合金粉末を用いた電池は、ほとんど放電できていない。これは、電極用合金粉末の表面に十分な反応性を有するほどに金属状態のNiが形成されておらず、反応抵抗が大きいためと考えられる。

以上の結果は、電極用合金粉末における磁性体の含有量は3重量%以上が望ましいことを示している。

【0053】

一方、表2において、磁性体の含有量が4重量%であっても比較例1で得られた合金bを用いた場合は放電できていない。これは、表面に付着した酸化物により合金粉末の導電性が低下（活物質表面の接触抵抗が増加）したため、また、その酸化物がNiが豊富な層の触媒機能を妨げ、反応抵抗が増加しているためと考えられる。

【0054】

〈自己放電特性〉

低温高率放電特性の測定後、25℃、10時間率で15時間充電した電池を、45℃で1週間放置した。その後、残存容量C3を測定し、自己放電率= $(C3/C1) \times 100$ を求めた。結果を表2に示す。

【0055】

自己放電特性は、比較例2で得られた合金cを用いた電池が最も劣っている。この結果は、アルカリ処理のみを施した合金粉末と、アルカリ処理の後に酸処理を施した合金粉末とでは、アルカリ電解液に対する水素吸蔵合金の構成元素の溶出挙動が異なるためと考えられる。また、比較例1で得られた合金bを用いた電池が比較的良好な結果を示したのは、合金粉末表面に存在する酸化物や水酸化物の影響に起因していると考えられる。すなわち、La、Mn、Co等の酸化物または水酸化物が合金粉末の表面に存在するため、水素吸蔵合金の構成元素の電解

液へのさらなる溶出が抑制されていると考えられる。

【 0 0 5 6 】

〈サイクル寿命〉

低温高率放電特性の測定後の電池を、10時間率で12時間充電し、5時間率で電池電圧が1Vになるまで放電するサイクルを繰り返し、サイクル寿命を測定した。放電容量がC1の60%を切るまでのサイクル数を、サイクル寿命として表2に示す。

【 0 0 5 7 】

表2のサイクル寿命の結果は、実施例1における磁性体の含有量が3～9重量%の電極用合金粉末を用いた電池のサイクル寿命が、特に優れていることを示している。比較例1で得られた合金bを用いた電池は、合金粉末の表面が酸化物で覆われているため、その活性が低く、電池内圧の上昇などによる液がれ（電解液の枯渇）の進行が速いため、サイクル寿命が短くなったものと考えられる。

【 0 0 5 8 】

一方、実施例1で得られた電極用合金粉末であっても、磁性体の含有量が3重量%未満の電極用合金粉末は、その表面の活性が低いため、電池内圧の上昇などによる液がれが進行しているものと考えられる。

【 0 0 5 9 】

比較例2で得られた合金cを用いた電池も、サイクル寿命が短くなっている。これは、アルカリ処理の後に酸処理が施されている合金cの場合、アルカリ電解液への水素吸蔵合金の構成元素の溶出が多く、溶出元素が再析出する際に電解液が減少したためと考えられる。

【 0 0 6 0 】

上述したように、NaOH水溶液を用いてアルカリ処理を行った場合、KOH水溶液を用いてアルカリ処理を行う場合よりも、合金粉末の表面に酸化物が付着しにくく、その接触抵抗を低減でき、反応性も向上する。さらに、アルカリ処理に必要なコストを低減でき、時間も短縮できる。

また、NaOH水溶液によるアルカリ処理を施した電極用合金粉末のなかでも、磁性体の含有量が3～9重量%の範囲のものを用いた場合に、特に優れた特性

を有する電池が得られる。

以上より、KOH水溶液を用いた従来の製造方法や、アルカリ処理と酸処理とを組み合わせた従来の製造方法と比べて、本発明の電極用合金粉末の製造方法の優位性は明らかである。

【0061】

なお、NaOHの濃度が30重量%未満のNaOH水溶液を用いてアルカリ処理を行った場合、水溶液が沸騰するまで温度を高くしても、1時間程度の浸漬時間では、電極用合金粉末における磁性体の含有量は3重量%以上にならなかった。また、例えば100℃におけるNaOH水溶液の場合、その濃度は80重量%が限界であり、それ以上のNaOHを加えても完全には溶解しない。従って、水溶液にNaOHを80重量%以上の濃度になるように加えても、それ以上アルカリ処理が促進されることはない。

また、NaOH水溶液の温度が90℃未満では、NaOHの濃度をどんなに高くしても、磁性体の含有量を3重量%以上にするには、かなり長時間の浸漬が必要であった。従って、NaOH水溶液の温度は90℃以上であり、かつ、沸点以下が好ましいと言える。

【0062】

以上をまとめると、以下のことが言える。

本発明のように、高濃度かつ高温のNaOH水溶液を用いて水素吸蔵合金をアルカリ処理した場合、従来のKOH水溶液を用いたアルカリ処理に比べ、酸化物等で覆われた合金粉末の表面の割合を減らすことができる。SEM写真から合金aの表面のかかなりの部分が酸化物や水酸化物の析出物で覆われずに露出していることがわかる。Niが豊富な合金粉末表面の多くが露出しているため、Niの触媒効果が十分に発揮されて、合金aの反応抵抗値は小さくなる。また、合金aの接触抵抗も低くなる。その結果、高率放電特性とサイクル寿命の優れた電池を提供することが可能になる。

【0063】

本発明は、生産性の観点からも、従来のKOH水溶液を用いた製造方法に比べて有利であり、電極用合金粉末の表面にNiが豊富な層を短時間で形成できる。

従来のアルカリ処理と酸処理とを組み合わせた製造方法と比較しても、酸処理工程を要さない点で非常に有利である。電池内はアルカリ雰囲気であるため、本発明の製造方法で得られた電極用合金粉末の方が、酸処理を施した電極用合金粉末よりも、水素吸蔵合金の構成元素の電解液中への溶出が抑制され、自己放電特性、サイクル寿命特性に優れた電池を与え得る。

【0064】

《実施例2》

実施例1で用いたのと同じ水素吸蔵合金粉末を、表3に示す濃度および温度のNaOHまたはKOH水溶液に表3に示す時間浸漬したこと以外、実施例1と同様の操作を行い、電極用合金粉末を得た。そして、得られた電極用合金粉末における磁性体の含有量を、実施例1と同様の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

アルカリ種	濃度 (wt%)	温度 (℃)	時間 (hr)	磁性体含有量 (wt%)
NaOH	30	90	1	1.5
			2	2.3
			3	3
	40	110	1	3
			2	4.5
			3	6
	80	沸点	0.1	1.8
			0.2	3
KOH	40	110	1	2
			2	2.4
			3	2.8

【0066】

表3において、同一の条件であれば、浸漬時間が増加すると磁性体の含有量は単調に増加する傾向にある。したがって、低温かつ低濃度のNaOH水溶液に水素吸蔵合金を、例えば10時間程度の長時間浸漬すれば、磁性体の含有量を3重量%以上にすることは可能である。しかし、長時間の浸漬は生産性の面で不利益が大きい。表3において、90℃で30重量%のNaOH水溶液を用いた場合、

3時間で3重量%の磁性体含有量が達成されていることから、浸漬時間は3時間以内が好適であると考えられる。一方、浸漬時間は短い方が好ましいが、沸点温度の80重量%のNaOH水溶液を用いた場合、3重量%の磁性体含有量を達成するには0.2時間を要していることから、浸漬時間は0.2時間以上行うことが好適であると考えられる。

【0067】

表3において、110℃で40重量%のKOH水溶液を用いた場合とNaOH水溶液を用いた場合とを比較すると、同じ磁性体含有量を達成するには、KOH水溶液の方が浸漬時間が非常に長くなることがわかる。これは、KOH水溶液を用いてアルカリ処理を行っても、図3に示したように合金粉末の表面が鱗片状の酸化物で覆われてしまうため、アルカリ処理の効果が十分に発現されないためと考えられる。この結果から、KOH水溶液を用いた場合とNaOH水溶液を用いた場合とでは、生産性の面で著しい差があることがわかる。

【0068】

《実施例3》

AB₅型の水素吸蔵合金においてCo量を低減すると、水素吸蔵合金の腐食の進行が速くなり、電池の寿命が短くなる傾向がある。一方、Coは高価な金属であるため、使用量の低減が望まれている。

実施例1において、NaOH水溶液を用いた場合、KOHを用いた場合に比べて、水素吸蔵合金の表面にCoもしくはCo化合物が多く存在することが示唆されている。この様な状態の電極用合金粉末においては、電池内における水素吸蔵合金の母相の耐食性が高められている可能性がある。

【0069】

そこで、実施例1で使用した水素吸蔵合金におけるCoの含有量を5.5重量%からその約半分の2.7重量%にして、本発明の効果を確認した。ここでは、MmNi_{4.0}Mn_{0.5}Al_{0.3}Cu_{0.3}Co_{0.2}の組成を有する水素吸蔵合金を用いた。アルカリ処理において、110℃で50重量%のNaOH水溶液に前記水素吸蔵合金を1時間浸漬し、あるいは110℃で50重量%のKOH水溶液に前記水素吸蔵合金を3時間浸漬したこと以外、実施例1と同様にして密閉電池を作製

し、サイクル寿命特性を測定した。結果を表4に示す。

【0070】

【表4】

Co含有量 (wt%)		5.5	2.7
サイクル寿命 (回)	NaOH	520	400
	KOH	380	180

【0071】

表4の結果は、水素吸蔵合金中のCo量の低減により、電池のサイクル寿命が短くなるが、その不利益はNaOH水溶液を用いてアルカリ処理を行うことで軽減できることを示している。すなわち、本発明の製造方法によれば、原料となる水素吸蔵合金中のCo量を従来より少なくしても、従来と同等以上のサイクル寿命を有する電池を与え得る電極用合金粉末を得ることができると言える。

【0072】

《実施例4》

アルカリ処理の効果は、処理前の水素吸蔵合金の表面状態の影響を受ける。通常、水素吸蔵合金の表面には、薄い酸化物が形成されている。そこで、原料となる水素吸蔵合金における酸素の含有量、および水素吸蔵合金に含まれる水分について検討を行った。

まず、酸素の含有量の影響について検討した。Mm、Ni、Mn、AlおよびCoを所定の割合で混合し、高周波溶解炉で組成が $MmNi_{4.1}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.4}$ の水素吸蔵合金のインゴットを作製し、次いでアルゴン雰囲気下、1060℃で10時間加熱処理した。インゴットを粗粒子に粉碎後、雰囲気中の酸素濃度が制御された乾式ボールミルで75μm以下に粉碎し、様々な酸素含有量を有する平均粒径20μmの水素吸蔵合金粉末を得た。

【0073】

この合金粉末100重量部に対し、10重量部の水を添加して、合金粉末を湿らせた後、110℃で、50重量%のNaOH水溶液またはKOH水溶液に1時間浸漬し、水洗、脱水、乾燥した。水洗および脱水の工程では、合金粉末を温水と混合して攪拌し、その後、加圧して脱水する作業を、使用後の温水のpHが9

以下になるまで繰り返し行った。

【 0 0 7 4 】

NaOH水溶液でアルカリ処理するに、湿らせる前の合金粉末の酸素含有量を測定した。測定方法としては、計量した合金粉末をカーボン坩堝に入れて高温で加熱した際に発生する二酸化炭素の量を定量することにより求めた。得られた酸素含有量とアルカリ処理後の電極用合金粉末における磁性体含有量との関係を表5に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 5】

酸素含有量 (wt%)		0.3	0.5	1.0	1.5
磁性体含有量 (wt%)	NaOH	3.8	3.8	3.7	2.2
	KOH	2.5	2.5	2.4	2.3

【 0 0 7 6 】

表5の結果から、平均粒径20 μ mの合金粉末においては、酸素含有量が1重量%を超えると、NaOH水溶液による処理の効果が急激に低下することがわかる。すなわち、酸素含有量の高い合金粉末においては、合金粉末表面に厚い酸化物または水酸化物の膜が形成されており、この膜が妨げとなって、高温かつ高濃度のNaOH水溶液を用いても、十分なアルカリ処理の効果が発現しないものと考えられる。

【 0 0 7 7 】

KOH水溶液を用いたアルカリ処理では、酸素含有量が増加してもNaOH水溶液の場合ほどの大きな違いは生じていない。これは、KOH水溶液に浸漬すること自体によっても合金粉末の表面に図3のような酸化物等の膜が形成されるため、差が生じなかったものと考えられる。

【 0 0 7 8 】

以上のように、アルカリ処理前の合金粉末において表面の酸化の程度が異なれば、アルカリ処理の条件が同じであっても、電極用合金粉末の特性は大きく異なる。特に、NaOH水溶液を用いる本発明の製造方法では、従来のKOH水溶液を用いる場合とは異なり、アルカリ処理前の合金粉末が酸化雰囲気に曝されるこ

とを避けることが望ましいと言える。

【0079】

次に、水素吸蔵合金粉末に含まれる水分の影響について検討した。水分量は、合金粉末のアルカリ水溶液への塗れ性に影響するものと考えられる。

Mm、Ni、Mn、AlおよびCoを所定の割合で混合し、高周波溶解炉で組成が $MmNi_{4.1}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.4}$ の水素吸蔵合金のインゴットを作製し、次いでアルゴン雰囲気下、1060℃で10時間加熱処理した。インゴットを粗粒子に粉碎後、湿式ボールミルで75μm以下に粉碎し、平均粒径20μmの水素吸蔵合金粉末を得た。

【0080】

この合金粉末を、湿ったままの状態、完全に乾燥させた状態、または完全に乾燥させてから水で湿らせた状態（合金粉末100重量に対し、10重量部の水を添加）で、110℃で、50重量%のNaOH水溶液に1時間浸漬し、水洗、脱水、乾燥した。なお、合金粉末が水分を含んでいる場合は、その水分を考慮に入れて水溶液のNaOH濃度を調整した。水洗および脱水の工程では、合金粉末を温水と混合して攪拌し、その後、加圧して脱水する作業を、使用後の温水のpHが9以下になるまで繰り返し行った。得られた電極用合金粉末における磁性体含有量をそれぞれの場合について表6に示す。

【0081】

【表6】

合金の表面状態	磁性体含有量(wt%)
湿ったまま	4
完全に乾燥させた状態	2.2
完全に乾燥後、水を添加	3.7

【0082】

表6の結果において、完全に乾燥させた合金粉末を用いた場合は、アルカリ処理の効果が不十分であるが、湿った合金粉末を用いた場合は、アルカリ処理の効果が十分に得られている。また、合金粉末が完全に乾燥していても、アルカリ処理の前に合金粉末を湿らせた場合は、アルカリ処理の効果が十分なレベルに高め

られている。このような結果が得られたのは、高温のアルカリ水溶液へ合金粉末を投入する際に合金粉末の表面が乾燥していると、その表面に瞬時に酸化物等の膜が形成され、アルカリ処理の効果を低減するためと考えられる。

本実施例では、湿式ミルで粉砕した合金粉末を用いた場合について説明したが、乾式ミルで粉砕した合金粉末を用いた場合にも同様の傾向が得られている。

【0083】

以上より、NaOH水溶液でアルカリ処理を行う前に、合金粉末を予め湿らせておくことが、充分量の磁性体を活物質表面に生成させ、浸漬時間を短縮させる観点から、極めて重要であることがわかる。

【0084】

《実施例5》

アルカリ処理後の水洗工程の効果を検討した。

まず、実施例1で用いたのと同じ水素吸蔵合金粉末を準備した。その合金粉末を110℃で、50重量%のNaOH水溶液に1時間浸漬し、水洗、脱水、乾燥した。その際、水洗、脱水の工程では、合金粉末を温水と混合して攪拌し、その後、加圧して脱水する作業を、使用後の温水のpHが9以下、またはpHが11になるまで繰り返し行った。

【0085】

得られた電極用合金粉末を用いて、実施例1と同様の負極容量が約900mAhであり、負極で容量が規制された開放型電池を作製した。

この電池を25℃、10時間率で15時間充電し、5時間率で参照電極に対して負極電位が-0.6Vになるまで放電するサイクルを繰り返し、10サイクル目の放電容量を求めた。結果を表7に示す。

【0086】

【表7】

温水のpH	磁性体含有量 (wt%)	放電容量 (mAh/g)
9以下	4	295
11	3.8	275

【0087】

表7において、水洗を充分に行わない場合、電極用合金粉末の容量が小さくなっている。これは、合金粉末の表面に付着している酸化物や水酸化物が、水洗工程において、充分に除去されなかったためと考えられる。このことは、合金粉末の水洗を続けた場合、温水のpHが9以下になると、温水の上澄み液が急激に白濁したことからも推察できる。この白濁液に含まれた沈殿物をX線回折によって分析したところ、Mmの水酸化物が含まれていることが示された。

【0088】

本発明は、所定量のNiを含む水素吸蔵合金を原料として用いる限り、水素吸蔵合金の組成に関わらず有効であると考えられる。従って、例えばZr、Ni等からなるAB₂型水素吸蔵合金、Ti、V、Ni等からなるbcc型（体心立方構造型）の水素吸蔵合金、Mg-Ni系の水素吸蔵合金などを原料とする場合においても本発明は有効である。

【0089】

【発明の効果】

本発明によれば、磁性体含有量が3～9重量%であり、導電性が高く、アルカリ電解液中で腐食されにくく、初期の充放電サイクルにおいても優れた電極活性を示し、自己放電特性、高率放電特性およびサイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を与え得る電極用合金粉末を、効率よく得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

NaOH水溶液のNaOH濃度とNaOH水溶液を用いたアルカリ処理を施して得られた電極用合金粉末における磁性体の含有量との関係を示す図である。

【図2】

電極用合金粉末のかさ密度とその体積抵抗率との関係を示す図である。

【図3】

実施例1で得られた合金a、比較例1で得られた合金bおよび比較例2で得られた合金cの表面状態を示すSEM写真である。

【図4】

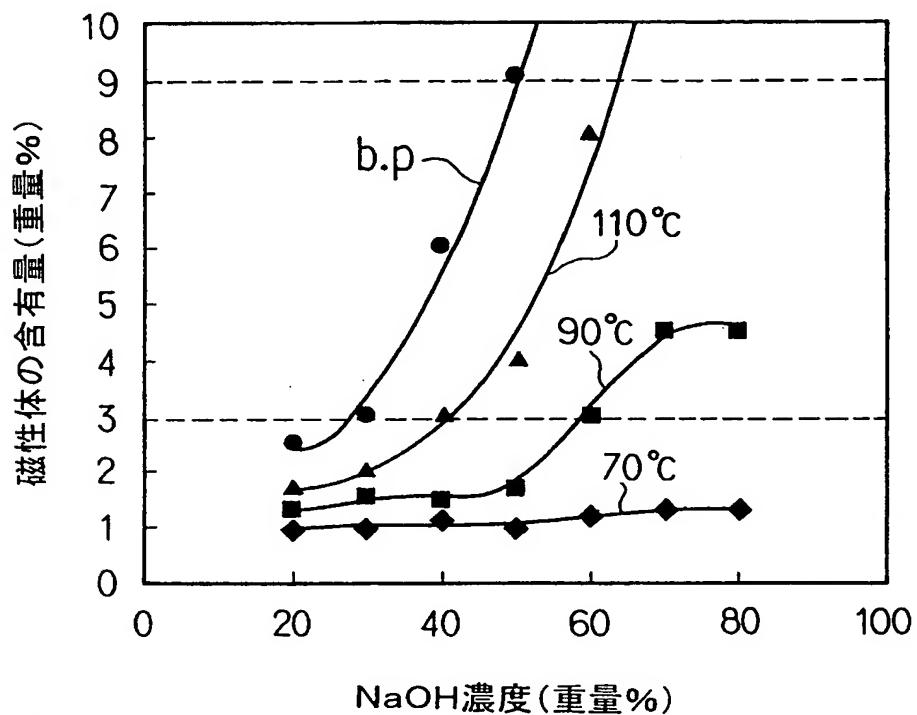
電極用合金粉末における磁性体の含有量とその電極用合金粉末を含む電極の反応抵抗またはその合金の容量との関係を示す図である。

【図5】

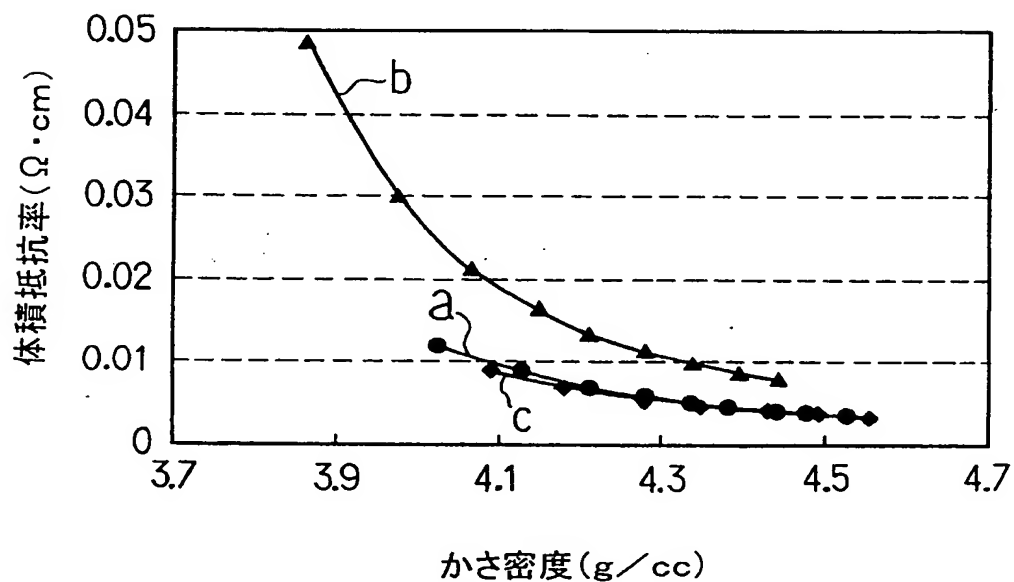
電極用合金粉末における磁性体の含有量とその電極用合金粉末を用いた電池の放電電圧と放電容量との関係を示す図である。

【書類名】 図面

【図1】

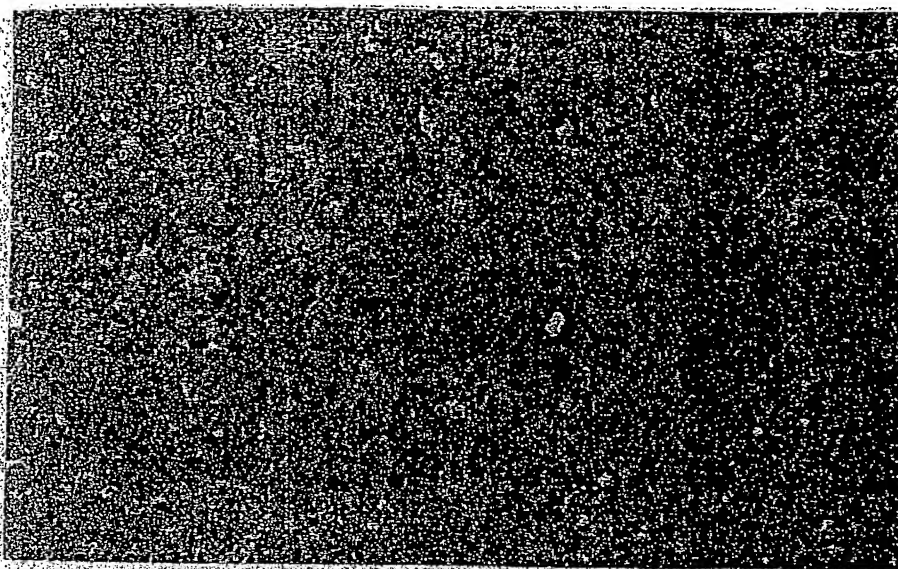


【図2】



【図3】

合金c



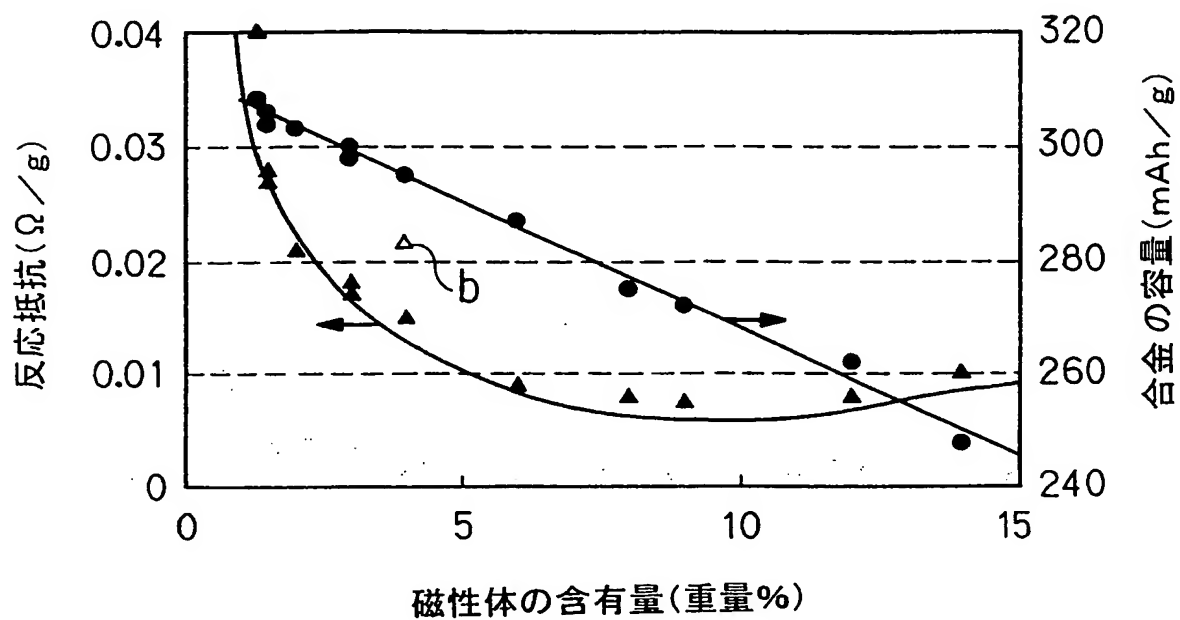
合金b



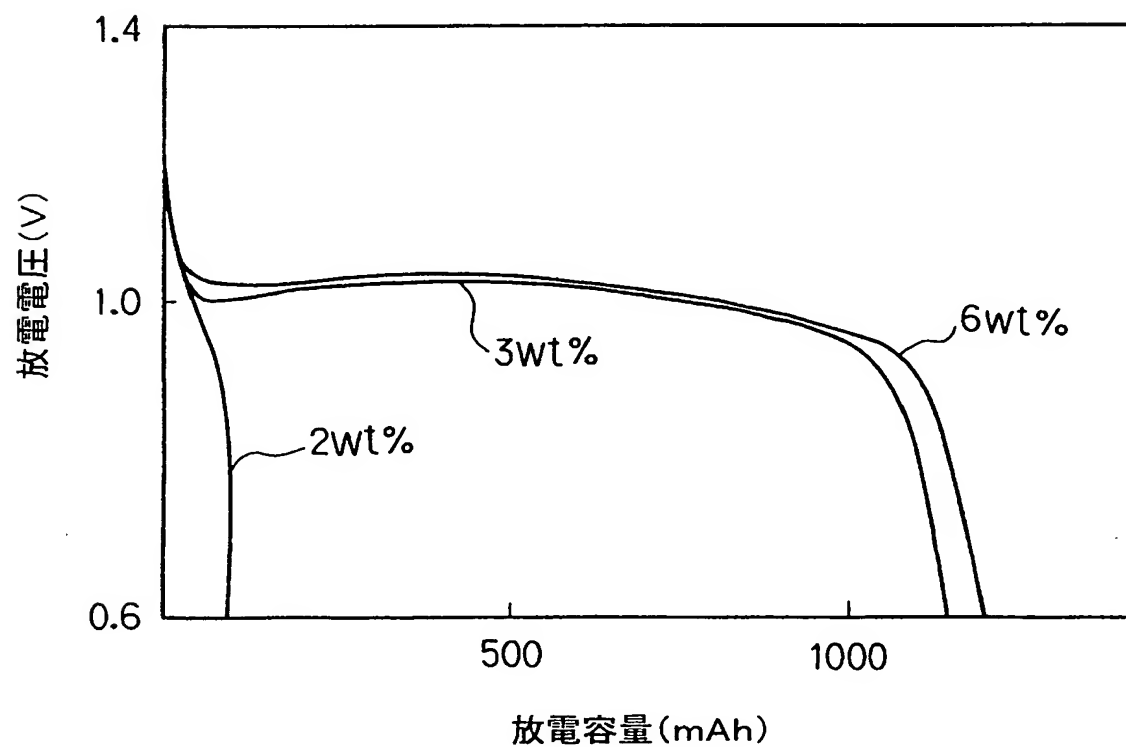
合金a



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高率放電特性、自己放電特性およびサイクル特性に優れたアルカリ蓄電池を与え得る電極用合金粉末を提供する。

【解決手段】 Niを20～70重量%含む水素吸蔵合金からなる原料粉末を、90℃以上で、30～80重量%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に浸漬する第一の工程、および第一の工程を施した粉末を水洗する第二の工程を有する電極用合金粉末の製造法。

【選択図】 図3